



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS



SÍNTESE DE CATALISADORES DE COBRE SUPORTADOS EM XEROGEL COM ALTA DISPERSÃO METÁLICA

RELATÓRIO FINAL DE PROJETO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA

(PIBIC/INPE/CNPq)

Elias Nunes Ribeiro Naves de Luces Fortes (Universidade de São Paulo,
(Bolsista PIBIC/CNPq)

e-mail: eliasisi@usp.br

Dra. Adriana Maria da Silva (COCTE/LABCP, Orientadora)

E-mail: adriana.silva@inpe.br

Dra. Gisele Amaral Labat (COCTE/ LABAS/INPE)

Outubro de 2021

A alegria não chega apenas no encontro do achado, mas faz parte do processo da busca. E ensinar e aprender não pode dar-se fora da procura, fora da boniteza e da alegria.”

Paulo Freire

Lista de Figuras

Figura 1 – Imagens do xerogel sintetizado com aumentos de 2000 e 5000.....	4
Figura 2 – Imagens do xerogel sintetizado com aumentos de 10.000 e 20.000.....	5
Figura 3 – Imagens do xerogel sintetizado com aumentos de 10.000 e 20.000.....	5
Figura 4 – Deslocamento de Raman.....	6

Sumário

1. Introdução.....	1
2. Parte Experimental.....	3
3. Resultados e Discussão	4
4. Conclusões.....	6
5. Etapas futuras	7
6. Referências.....	7

1. Introdução

Para que ocorra uma reação química, é necessário que haja entre as moléculas envolvidas uma colisão com orientação favorável tanto a quebra quanto a formação de uma ligação. Além disso, as mesmas devem possuir energia cinética total maior ou igual a energia de ativação (E_{at}); a energia de ativação é a energia cinética mínima necessária para que uma colisão leve a reação [1], sendo que quanto maior o seu valor, mais lenta é a reação. Um catalisador é uma substância que, ao ser adicionado, acelera uma reação química sem ser completamente consumida pela mesma. A catálise é um processo que pode aumentar a velocidade da reação química por fornecer um mecanismo diferente para o processo, sendo que neste a energia de ativação é menor que o mecanismo não catalisado [2]. Portanto, a catálise é de suma importância para a indústria uma vez que mais de 90% dos processos industriais envolve o uso de um catalisador em pelo menos uma etapa.

Na indústria, a catálise heterogênea é muito importante, podendo citar processos de refino e obtenção de petroquímicos básicos, em processos de fabricação de gás de síntese e de hidrogênio e também na hidrogenação. Visto que catálise heterogênea viabiliza a separação do catalisador, na fase sólida, dos reagentes e produtos que estão na fase líquida ou gasosa. Nesta catálise utiliza-se, com frequência, sólidos com grandes áreas superficiais, ou seja, a catálise heterogênea é baseada em fenômenos de superfície, quanto maior a superfície do catalisador, maior o número de sítios ativos.

Dentre os parâmetros que desempenham um papel crucial sobre o comportamento de um catalisador pode-se destacar a dispersão metálica, com faixa estreita de distribuição de tamanho de partículas, a qual, de um modo geral, é o número de clusters ou átomos metálicos que estarão disponíveis para reagir na superfície do suporte. A determinação da dispersão metálica pode ser feita através da adsorção química, processo que está associado à energia de ativação química e necessariamente limitado a uma monocamada de adsorbato

ligado na superfície do adsorvente. Devido à formação de uma ligação química entre a molécula do adsorbato e uma face específica do metal, o número de sítios ativos no catalisador pode ser determinado pela quantidade de gás quimissorvido. Estes átomos não estão distribuídos unitariamente na superfície, eles formam clusters. O tamanho destes clusters, ou a dispersão dos átomos metálicos varia conforme a natureza do metal, do suporte e com a preparação do catalisador. Quanto maior a dispersão metálica menor o tamanho de partícula, o que é requerido para a maioria das reações catalíticas heterogêneas. Contudo, a estabilização das nanopartículas no nível manométrico é um desafio pois as partículas tende a formar agregados de modo a reduzir a sua energia superficial.

Uma estratégia para reduzir a agregação de partículas serio uso de carbono xerogel, o qual pode ter uma área superficial alta em relação aos suportes tradicionais além de possuir uma concentração alta de grupos oxigenados (carbonila, carboxilas, éteres, epóxi, etc), os quais atuam como sítios para a ancoragem das nanopartículas metálicas, evitando a sua sinterização.

O xerogel de carbono é um gel orgânico, que possui alta porosidade, exibindo estrutura monolítica, cujo controle dos parâmetros de síntese permitem controlar as propriedades físico-químicas do sólido final. O xerogel é obtido quando a fase líquida do gel de carbono é eliminada pelo processo de evaporação, considerado um método subcrítico [3]. Este é o método de secagem mais simples, barato e não conduz ao colapso dos poros. No que tange o método de obtenção, o volume e tamanho máximo de poro aumenta à medida que o pH da síntese diminui, no entanto, suas propriedades mecânicas são perdidas [4]. Xerogéis obtidos nessas condições apresentam poros bimodais.

O gel de carbono - xerogel sintetizado e utilizado neste trabalho, foi o xerogel derivado do sistema tanino-formaldeído. Uma das vantagens do tanino, é o fato de ser uma matéria prima de origem natural - orgânica, e se apresenta como um precursor barato e renovável, contribuindo assim para o meio ambiente. O formaldeído atua como agente reticulante, e o surfactante utilizado foi o F-127 Pluronic® da BASF. A função do surfactante é diminuir a tensão superficial no momento da secagem do gel. O encolhimento dos poros está

relacionado com o tamanho do mesmo, ou seja, poros mais estreitos levam a maiores tensões capilares, e conseqüentemente a maiores perdas de volume após a secagem, por isso, estrategicamente o uso de surfactantes não apenas diminui a tensão superficial da solução a ser evaporada como também formam micelas acima da concentração crítica, acrescentando assim ao material uma porosidade adicional [3-5].

Palavras-chave: Xerogel de carbono, tanino, renovável, suporte catalítico.

2. Parte Experimental

Síntese do Xerogel

O xerogel foi sintetizado empregando o tanino como precursor, cujo procedimento consistiu em dissolver 1,8 g do surfactante F-27 Pluronic® (BASF) em 18 gramas de uma solução etanol:água, na proporção de 1:1, seguido da adição gradual do tanino. Posteriormente, 6 g de uma solução aquosa de formaldeído, com concentração de 37% foi adicionada ao sistema. O pH da reação foi ajustado para 3,0 por meio da adição de H₂SO₄. O processo de gelificação do material foi realizado num frasco vedado e mantido na temperatura de 85 °C, por 5 dias. Na etapa subsequente, o material foi seco a temperatura ambiente por mais 5 dias.

A etapa de pirólise do xerogel foi realizada em um forno tubular sob atmosfera de argônio a 900 °C por 2 horas. A temperatura de pirólise foi alcançada empregando uma taxa de aquecimento de 10 °C/min.

Caracterização do Xerogel

A morfologia do xerogel sintetizado na etapa anterior foi investigada por Microscopia Eletrônica de Varredura da marca TESCAN, com emissão de elétrons do tipo canhão de campo (FEG-Field Emisison Gun), operando a 5 kV. Como os resultados

apresentados aqui ainda se encontravam em sua fase exploratória, as amostras não foram metalizadas.

A análise de Raman foi empregada para avaliar a ordem estrutural do xerogel, sendo utilizado um espectrômetro da marca Horiba Scientific (modelo Laboram HR Evolution), empregando um laser com comprimento de onda de 514 nm.

3. Resultados e Discussão

As Figuras 1 a 3 apresenta os resultados de análise morfológica por MEV-FEG do xerogel sintetizado, em diferentes aumentos.

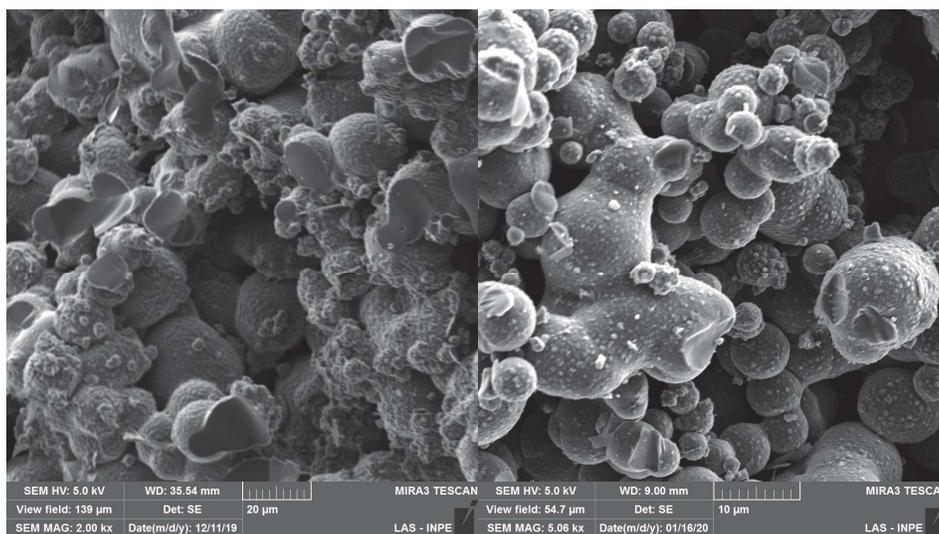


Figura 1 – Imagens do xerogel sintetizado com aumentos de 2000 e 5000.

As imagens obtidas a aumentos menores (Figura 1) indica que o gel se estruturou na forma de pequenas esferas arranjadas numa estrutura tridimensional, sem ordenamento, o que é característico de géis orgânicos como o xerogel. As imagens com aumentos intermediários (Figura 2), indica que na superfície das esferas existem outras esferas ainda menores. Para maiores aumentos (Figura 3), observa-se que a estrutura é composta por muitos vazios, ou buracos, indicando um material com alta porosidade.

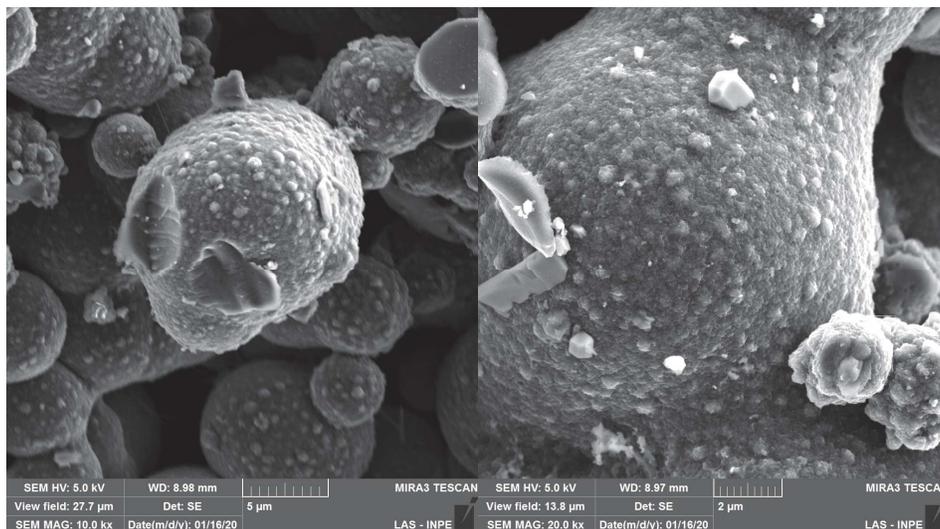


Figura 2 – Imagens do xerogel sintetizado com aumentos de 10.000 e 20.000.

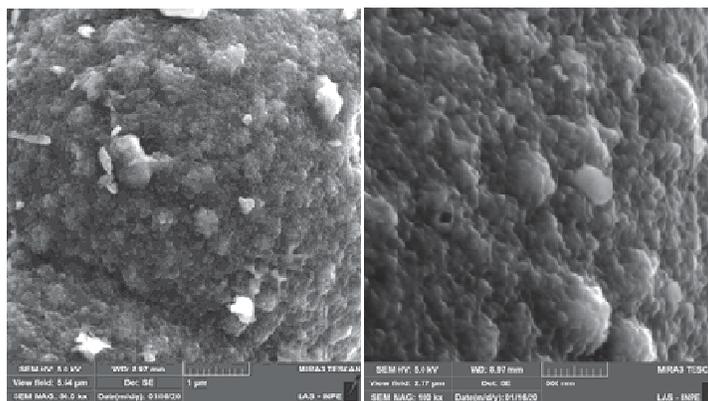


Figura 3 – Imagens do xerogel sintetizado com aumentos de 10.000 e 20.000.

A Figura 4 apresenta o espectro Raman obtido para o xerogel. Como pode ser verificado, o espectro apresenta duas bandas, uma ao redor de 1350 cm^{-1} (banda D) e a outra em 1600 cm^{-1} (banda G). A presença da banda D é relacionada à presença de defeitos tanto de natureza estrutural como devido à presença de defeitos químicos. A banda G é relacionada à estrutura de materiais carbônicos e seu posicionamento é em geral ao redor de 1580 cm^{-1} . No entanto, neste estudo a banda apareceu deslocada para maiores valores de

deslocamento Raman, o que também é uma evidência da presença de defeitos. A análise global do espectro revela que o material sintetizado apresenta uma desordem estrutural muito alta além da presença de defeitos químicos, caracterizados pelos grupos oxigenados na superfície do carbono. Com efeito, o xerogel durante o processo de síntese, mais precisamente na etapa de carbonização, a qual introduz diferentes grupos oxigenados na estrutura do xerogel.

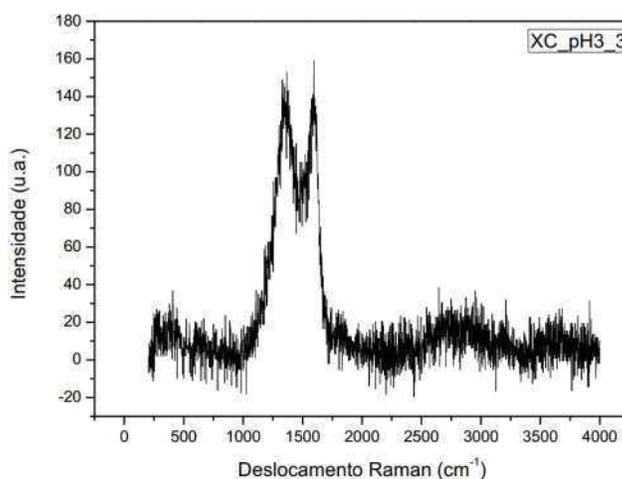


Figura 4 – Deslocamento de Raman

Os resultados aqui apresentados são preliminares mas foram muito promissores no sentido de se obter a estrutura do xerogel desejada, cuja finalidade é para ser empregada como suporte catalítico.

4. Conclusões

Os resultados aqui apresentados indicam que o método utilizado foi eficiente para a obtenção do xerogel, resultando em um material organizado em pequenas esferas, característica do gel orgânico. Além disso, os resultados indicam que o material apresenta uma estrutura altamente defectiva e porosa, mostrando que tem potencial para ser empregado como suporte para catalisadores.

5. Etapas futuras

As etapas futuras consistem em avaliar:

- o pH de síntese do gel orgânico, o qual está diretamente relacionado com a estrutura porosa final;
- a temperatura de calcinação em N₂;
- Impregnação do Cu no catalisador, investigando as diferentes variáveis de síntese.

6. Observações Finais

É relevante mencionar que o trabalho não avançou muito sob o ponto de vista experimental devido à situação de pandemia, cujo período coincidiu com a implementação da bolsa do aluno. Contudo, o aluno executou atividades remotas como o estudo do relacionado ao tema desta pesquisa bem como a participação nas aulas de catálise heterogênea.

Referências

1. Atkins, P. W.; Jones, L. *Princípios de Química: questionando a vida moderna o meio ambiente*. 3 ed. Guanabara Koogan, 2006.
2. Silva, J. B., Rodrigues, J. A. J., Nono, M. C. A. *Caracterização de Materiais Catalíticos*. 2006. Tese (Qualificação de Doutorado) Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores.
3. Amaral-Labat, G., Grishechko, L. I., Fierro, V., Kuznetsov, B. N., Pizzi, A., & Celzard, A. (2013). Tannin-based xerogels with distinctive porous structures. *Biomass and Bioenergy*, 56, 437–445. doi:10.1016/j.biombioe.2013.06.001

4. Job, N., Heinrichs, B., Ferauche, F., Noville, F., Marien, J., & Pirard, J.-P. (2005). *Hydrodechlorination of 1,2-dichloroethane on Pd–Ag catalysts supported on tailored texture carbon xerogels*. *Catalysis Today*, 102-103, 234–
5. Yue, X., Arenillas, A., & Irvine, J. T. S. (2016). *Application of infiltrated LSCM–GDC oxide anode in direct carbon/coal fuel cells*. *Faraday Discussions*, 190, 269–289.